

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-156597**

(43)Date of publication of application : **22.06.1993**

(51)Int.Cl.

**D21H 17/37**

(21)Application number : **03-320390**

(71)Applicant : **mitsui toatsu chem inc**

(22)Date of filing : **04.12.1991**

(72)Inventor : **WATANABE SHIGEO  
TSUTSUMI HARUKI  
YODOTANI TAKASHI  
ISHIGAKI KAZUSHI**

## (54) PAPER STRENGTHENING AGENT

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a paper strengthening agent which has excellent performance in improvement of paper strength such as burst index, compression index and Z-axis strength by using a cationic vinyl monomer of a quaternary ammonium salt of a specific vinyl monomer and acrylamide as major starting substances.

**CONSTITUTION:** The subject paper strengthening agent comprises a watersoluble copolymer from (A) 0.5 to 50 mole % of a vinyl monomer quaternary ammonium salt resulting from the reaction of a vinyl monomer bearing a tertiary amino group or its salt with a quaternarizing agent, (B) 0.5 to 20 mole % of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carboxylic acid or its salt, (C) 0.0001 to 20 mole % of a cross-linking vinyl monomer, (D) 0.1 to 30wt.% of hydrophobic vinyl monomer, and (E) 10 to 98 mole % of (meth)acrylamide.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-156597

(43)公開日 平成5年(1993)6月22日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

D 2 1 H 17/37

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7199-3B

D 2 1 H 3/ 38

1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数6(全 9 頁)

(21)出願番号

特願平3-320390

(22)出願日

平成3年(1991)12月4日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 渡辺 重男

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 堤 春樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 淀谷 隆

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紙力増強剤

(57)【要約】

【構成】 第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとそれらの塩類及び／又は4級化剤との反応によって得られるビニル系モノマーの第4級アンモニウム塩類のカチオン性ビニル系モノマーとアクリルアミドを主原料として製造される紙力増強剤(両性共重合体)に、疎水性ビニル系モノマーを導入することにより得られる水溶性共重合体を含有してなる紙力増強剤。

【効果】 比破裂強度、比圧縮強度、Z軸強度で示される紙力向上作用等の性能において優れており、かつpH変動による影響をほとんど受けない等優れた効果が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記構成単量体成分から得られる水溶性共重合体を含む紙力増強剤。

(1) 第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとそれらの塩類及び/又は4級化剤との反応によって得られるビニル系モノマーの第4級アンモニウム塩類(a)が0.5~50mol%、(2)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸とそれらの塩類(b)が0.5~20mol%、(3) 架橋性ビニル系モノマー(c)が0.0001~20mol%、(4) 疎水性ビニル系モノマー(d)が0.1~30mol%、(5) (メタ)アクリルアミド(e)が10~98mol%。

【請求項2】 第3級アミノ基を有するビニル系モノマーが、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの群から選ばれた1種または2種以上の混合物である請求項2記載の紙力増強剤。

【請求項3】  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸が、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸もしくは、シトラコン酸の群から選ばれた1種または2種以上の混合物である請求項1記載の紙力増強剤。

【請求項4】 架橋性ビニル系モノマーが、分子中に少なくとも二個以上の二重結合を有する架橋性ビニル系モノマー又はN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド誘導体の群から選ばれた1種または2種以上の混合物である請求項1記載の紙力増強剤。

【請求項5】 疎水性ビニル系モノマーが、水に対する溶解度が小さい難溶性を有するビニル系モノマーである請求項1記載の紙力増強剤。

【請求項6】 疎水性ビニル系モノマーが、(メタ)アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジルの群から選ばれた1種または2種以上の混合物である請求項1記載の紙力増強剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紙の紙力増強剤に関する。更に詳しくは、抄紙する際のパルプスラリーのpH(以下、抄紙pHと称す)の変動に対して、効果の変動が小さく、またパルプスラリー中に存在する溶解成分、例えば、硫酸ナトリウムや硫酸カルシウム等の無機塩に対して効果の低下が小さい紙力増強剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、紙力増強剤は、アニオン性ポリアクリルアミド(以下、ポリアクリルアミドをPAMと略称する)の単独使用が主流であったが、排水規制等の問題による白水のクローズ化、あるいは中性抄紙への移

行、それに伴うサイズ剤の定着不良、濾水性及び填料歩留等のさらなる向上等が目的とされ、アニオン性PAMと両性(カチオン)PAMの併用により、濾水性能、填料やサイズ剤の定着性能及び紙力効果等は改善された。また、最近ではアニオン性PAMと両性(カチオン)PAMの同時添加処方、混合添加処方が開発され、さらなる濾水性能、サイズ剤の定着、及び紙力効果が期待出来るようになった。しかしながら、設備面ではアニオン用と両性(カチオン)用に2系列必要となる。また洋紙分野で重要視される白色度も大きく低下することが知られている。これはアニオン性PAMと両性(カチオン)PAMの凝集により、白色度を大きく低下させる微細繊維や、白水系内の塵等まで紙中に歩留らせることが大きな要因となっている。更に凝集力の強さから、紙の地合の低下が問題となる場合も出ている。最近になり、第3級アミノ基を有するビニルモノマーとそれらの塩類及びまたは4級化剤との反応によって得られる第4級アンモニウム塩類のカチオン性ビニルモノマーと、アクリルアミドを主原料として製造される紙力増強剤がかなり使用され始めている。これらの紙力増強剤は一般的に単独で使用され、単独使用としては比較的広い有効抄紙pH領域を持ち、紙力強度、サイズ剤の定着効果、填料の歩留効果、及び白色度低下が小さい特徴等が得られる。しかし、従来のアニオンPAMと両性(カチオン)PAMの併用に比べて、これらの単独使用での強度の面で、今だ満足するものは得られていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明らは、これらの問題を解決すべく鋭意研究した結果、従来の第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとそれらの塩類及び/又は4級化剤との反応によって得られるビニル系モノマーの第4級アンモニウム塩類のカチオン性ビニル系モノマーと、アクリルアミドを主原料として製造される紙力増強剤に、疎水性ビニル系モノマーを導入することにより、紙力の面で優れた効果をもたらすことを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の疎水性ビニル系モノマーを導入したものは、紙力効果が高く、更にpHの変動に対して効果の変動が小さく、またパルプスラリー中に存在する溶解成分に対して効果の変動が小さい紙力増強剤を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は次のとおりである。

(イ) 下記構成単量体成分から得られる水溶性共重合体を含む紙力増強剤。

(1) 第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとそれらの塩類及び/又は4級化剤との反応によって得られるビニル系モノマーの第4級アンモニウム塩類(a)が0.5~50mol%、(2)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸モノマーとそれらの塩類(b)が0.5~20mol%、

(3) 架橋性ビニル系モノマー(c)が0.0001~20mol%、(4) 疎水性ビニル系モノマー(d)が0.1~30mol%、(5) (メタ)アクリルアミド(e)が10~98mol%。

(ロ) 第3級アミノ基を有するビニル系モノマーが、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの群から選ばれた1種または2種以上の混合物である前記(イ)記載の紙力増強剤。

(ハ)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸が、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸もしくは、シトラコン酸の群から選ばれた1種または2種以上の混合物である前記(イ)記載の紙力増強剤。

(ニ) 架橋性ビニル系モノマーが、分子中に少なくとも二個以上の二重結合を有する架橋性モノマーまたはN-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド誘導体の群から選ばれた1種または2種以上の混合物である前記(イ)記載の紙力増強剤。

(ホ) 疎水性ビニル系モノマーが、水に対する溶解度が小さい難溶性を有するビニルモノマーである前記(イ)記載の紙力増強剤。

(チ) 疎水性ビニル系モノマーが、(メタ)アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジルの群から選ばれた1種または2種以上の混合物である前記(イ)記載の紙力増強剤。以下、本発明を詳細に説明する

本発明において、第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとそれらの塩類と4級化剤との反応によって得られるビニル系モノマーの第4級アンモニウム塩類とは、

(メタ)アクリルアミドと共重合可能な第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとの共重合体であり、更にそれらを4級化剤と反応することによってビニル系モノマーの第4級アンモニウム塩類が得られる。第3級アミノ基を有するビニル系モノマーとは、例えば、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等の群から選ばれた1種または2種以上の混合物である。本発明に於ける4級化剤とは、例えば、クロロメタン、ベンジルクロライド、p-クロロベンジルクロライド、p-メチルベンジルクロライド、p-ニトロベンジルクロライド等が挙げられる。該3級アミノ基を有するビニル系モノマーと4級化剤との反応によって第4級アンモニウム塩を有するビニル系モノマーの群から選ばれた1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらの使用されるモノマー量は、通常0.5~50mol%であり、好ましくは1~10mol%適当である。0.5mol%未満では、共重合体がバルブ

繊維に定着しづらく、紙力効果を十分に発現出来ないという不都合があり、50mol%を越えると、経済的にロスとなり不都合である。本発明に用いられる $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸とそれらの塩類とは、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、(メタ)アクリル酸、クロトン酸もしくはシトラコン酸等の不飽和カルボン酸とそれらの塩類の群から選ばれた1種または2種以上の混合物を例示することが出来る。これらの使用される $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸量は、通常0.5~20mol%であり、好ましくは1~10mol%である。0.5mol%未満では、紙力剤のバルブへの定着上の問題で不都合があり、20mol%を越えると紙力剤中のカチオン量とアニオン量とのバランスが問題となり、紙力効果が十分に発現出来ないという不都合がある。

【0005】本発明の架橋性ビニル系モノマーとは、分子中に少なくとも二個以上の二重結合を有する架橋性モノマーと、N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド誘導体を挙げる事が出来る。具体的に前者の例を上げると、メチレンビスアクリルアミド、ジアリルアクリルアミド、トリアクリルホルマール、ジアクリロイルイミド、エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレートネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート等の群から選ばれた1種または2種以上の混合物を使用できる。N-アルコキシメチル(メタ)アクリルアミド誘導体としては、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミドを含み、例えば、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-tert-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の群から選ばれた1種または2種以上の混合物を使用する。これらの使用される架橋剤量は、架橋性モノマーの種類により異なり、一概には言えないが、通常0.0001~20mol%であり、好ましくは0.001~10mol%である。0.0001mol%未満では、紙力効果が十分に発現出来ないという不都合があり、20mol%を越えるとゲル化が起こるという不都合がある。本発明の疎水性ビニル系モノマーとは、水に対する溶解度が小さい難溶性を有するビニル系モノマーであり、例えば(メタ)アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ベンジルの群から選ばれた1種または2種以上の混合物が挙げられる。これらの使用されるモノマー量は、通常0.1~30mol%であり、好ましくは、1~20mol%である。0.1mol%未満では、紙力効果が十分に発現出来ないという不都合が

あり、30mol%を越えると重合反応が抑制され、共重合体中の残モノマー量が多くなるという不都合がある。本発明で用いる(メタ)アクリルアミドは、粉体あるいは水溶液の状態で市販され工業的に使用されているものであれば十分である。さらに本発明の共重合体を得る方法としては、水溶性ビニルモノマーの重合に用いられている通常公知の方法が用いられ、例えば、重合法としてはラジカル重合が好ましい。モノマー濃度は2~30重量%で、好ましくは5~30重量%が適当である。

【0006】重合開始剤としては、水溶性の物であれば特に制限はなく、通常モノマー水溶液に溶解して使用される。具体的には、過酸化水素、過酸化ベンゾイルの如き過酸化物、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの如き過硫酸塩、臭素酸ナトリウム、臭素酸カリウムの如き臭素酸塩、過ホウ素酸ナトリウム、過ホウ素酸カリウム、過ホウ素酸アンモニウム如き過ホウ素酸塩、過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸アンモニウム如き過炭酸塩、過リン酸ナトリウム、過リン酸カリウム、過リン酸アンモニウムの如き過リン酸塩等が挙げられる。この場合、単独でも使用出来るが、還元剤と組合せてレドックス系重合剤としても使える。還元剤としては、例えば、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、鉄、銅、コバルトなど低次のイオン化塩、N、N、N'、N'-テトラメチルエチレンジアミン等の有機アミン、更にはアドース、ケトース等を挙げることが出来る。また、その他重合開始剤として用いられるアゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス-4-アミノプロパン塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレイン酸及びその塩等を使用することが出来る。更に、上記した重合開始剤を2種以上併用することも可能である。開始剤の添加量は、モノマーに対して0.01~10重量%、好ましくは0.02~8重量%である。また、レドックス系の場合には、開始剤に対して還元剤の添加量は、モル基準で0.1~10%、好ましくは0.2~8%である。重合温度は単一重合開始剤の場合には、より低く概ね30~90℃であり、レドックス系重合開始剤の場合には、より低く概ね5~50℃である。また、重合中同一温度に保つ必要はなく、重合の進行に伴い適宜変えてよく、一般に重合の進行に伴い発生する重合熱により昇温する。その時の重合器内の雰囲気は、特に限定はないが、重合を速やかに行わせるには窒素ガスのような不活性ガスで置換した方がよい。重合時間は特に限定はないが、概ね1~20時間で好ましくは、1~4時間ある。

【0007】本発明の方法により製造される紙力増強剤は、パルプを抄紙する工程に於て使用され、抄紙時の水切れをよくするための濾水性向上及び紙の機械的な強度を増強するなどに大きな効力をもたらす。このとき、本発明の紙力増強剤を単独で使用する事も出来るが、硫

酸バンド、アニオン性樹脂等と併用すると更に効果が増す場合がある。このとき使用される水溶性アニオン性樹脂は、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等のアニオン性の置換基とそれらの塩を含有する水溶性の樹脂であり、例えば、アニオン性アクリルアミド系樹脂、アニオン性ポリビニルアルコール系樹脂、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルスターチ、アルギン酸ナトリウム等の群より選ばれた1種又は2種以上の混合物を挙げることが出来る。これらの薬剤の添加順序は任意の順序、あるいは同時に添加することが出来る。また、カチオン性ポリアクリルアミドと水溶性アニオン性樹脂とを混合した後に添加することも出来る。カチオン性ポリアクリルアミドと水溶性アニオン性樹脂の添加比率は、任意に選ぶことができ、固形分重量の比で、100:0~10:90の範囲にある。その添加量はパルプの種類、抄紙のスピード等により変化し、一概には言えないが、パルプの乾燥固形分重量に対してそれぞれ、0.005~3%、好ましくは0.01~1%の範囲が適当である。添加場所は、湿潤シートが形成される以前であればどこでもよく、通常は紙中に均一に分散でき、抄紙ワイヤー部から離れた場所に添加する方がよい。上記のような方法で製造した紙は、多量の塩類が存在する抄紙系において幅広いpH領域で紙力効果が発揮され、具体的には破裂強度、圧縮強度、Z軸強度等に優れている。従って、本発明を適用することにより、優れた紙力強度をもつ紙を製造することが可能になる。この理由に関しては定かではないが、カチオン基にpHおよびイオン強度に影響を受けにくい疎水性の4級アミノ基を有し、また部分的に架橋したポリマー構造を持ち、なおかつ適度な大きさの分子量を持つことで、種々の塩類が多量に存在していてもその影響を受けにくくなり、抄紙スラリー中で理想的形態で重合体のパルプへの定着が行われるためと思われる。本発明による両性共重合体は、従来の両性共重合体に比べ、比破裂強度、比圧縮強度、Z軸強度で示される紙力向上作用等の性能において優れており、かつ、pH変動による影響をほとんど受けない等優れた効果が得られる。

#### 【0008】

【実施例】以下、本発明を、更に具体的に説明するため、実施例及び比較例をあげて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、40%アクリルアミド285.26g(81.94mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド20.33g(4mol%)、80%アクリル酸1.76g(1mol%)、イタコン酸7.65g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド181mg(0.06mol%)、アクリロニトリル10.40g(10mol%)

1%)および水642.16gを仕込、次いで20%苛性ソーダにてpH4.2に調整した。しかる後、窒素ガスを吹き込みながら、内温を50℃に昇温させた後保温材にて覆った。攪拌しながら10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始した。反応ピーク到達10分後に水を投入し、重合反応を完了させたところ、不揮発分15.7%、25℃におけるブルックフィールド粘度7,110cps、pH4.3の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 【0009】比較例1

40%アクリルアミド312.72g(91.94mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド19.86g(4mol%)、80%アクリル酸1.72g(1mol%)、イタコン酸7.47g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド177mg(0.06mol%)および水625.79gを仕込んだ他は実施例1と同様な操作を行い、不揮発分15.5%、25℃におけるブルックフィールド粘度7,360cps、pH4.4の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例2

40%アクリルアミド304.61g(88.94mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド20.00g(4mol%)、80%アクリル酸1.74g(1mol%)、イタコン酸7.52g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド178mg(0.06mol%)、アクリロニトリル3.07g(3mol%)および水630.62gを仕込んだ他は実施例1と同様な操作を行い、不揮発分15.4%、25℃におけるブルックフィールド粘度7,240cps、pH4.4の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例3

40%アクリルアミド226.29g(61.94mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド21.33g(4mol%)、80%アクリル酸1.85g(1mol%)、イタコン酸8.02g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド190mg(0.06mol%)、アクリロニトリル32.73g(30mol%)および水677.34gを仕込んだ他は実施例1と同様な操作を行い、不揮発分15.7%、25℃におけるブルックフィールド粘度4,030cps、pH4.2の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 【0010】実施例2

攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた4つ口フラスコに、40%アクリルアミド254.30g(90.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド16.

32g(4mol%)、80%アクリル酸1.42g(1mol%)、イタコン酸6.14g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド49mg(0.02mol%)メタクリル酸メチル1.57g(1mol%)および水518.07gを仕込、次いで20%苛性ソーダにてpH4.2に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を50℃に昇温させた後保温材にて覆った。攪拌しながら10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始した。反応ピーク到達10分後に水を投入し、重合反応を完了させたところ、不揮発分15.3%、25℃におけるブルックフィールド粘度28,000cps、pH4.4の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例4

40%アクリルアミド254.30g(91.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド16.14g(4mol%)、80%アクリル酸1.40g(1mol%)、イタコン酸6.07g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド48mg(0.02mol%)、および水513.04gを仕込んだ他は実施例2と同様な操作を行い、不揮発分15.3%、25℃におけるブルックフィールド粘度26,900cps、pH4.5の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例5

40%アクリルアミド254.30g(88.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド16.69g(4mol%)、80%アクリル酸1.45g(1mol%)、イタコン酸6.28g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド50mg(0.02mol%)、メタクリル酸メチル4.82g(3mol%)および水538.21gを仕込んだ他は実施例2と同様な操作を行い、不揮発分15.4%、25℃におけるブルックフィールド粘度21,000cps、pH4.5の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例6

40%アクリルアミド254.30g(81.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド18.11g(4mol%)、80%アクリル酸1.57g(1mol%)、イタコン酸6.81g(3mol%)、メチレンビスアクリルアミド54mg(0.02mol%)、メタクリル酸メチル17.46g(10mol%)および水612.97gを仕込んだ他は実施例2と同様な操作を行い、不揮発分15.7%、25℃におけるブルックフィールド粘度18,000cps、pH4.2の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 【0011】実施例3

50. 攪拌機、還流冷却管、温度計、窒素ガス導入管を備えた

4つ口フラスコに、40%アクリルアミド254.30g (81.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド 18.11g (4mol%)、80%アクリル酸1.57g (1mol%)、イタコン酸6.81g (3mol%)、メチレンビスアクリルアミド54mg (0.02mol%)、メタクリルアミド15.16g (10mol%) および水601.99gを仕込、次いで20%苛性ソーダにてpH4.2に調整した。しかる後窒素ガスを吹き込みながら、内温を50℃に昇温させた後、保温材にて覆った。攪拌しながら、10%過硫酸アンモニウム水溶液および10%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を投入して重合を開始した。反応ピーク到達10分後に水を投入し、重合反応を完了させたところ、不揮発分15.3%、25℃におけるブルックフィールド粘度26,900cps、pH4.4の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例7

40%アクリルアミド254.30g (91.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド16.14g (4mol%)、80%アクリル酸1.40g (1mol%)、イタコン酸6.07g (3mol%)、メチレンビスアクリルアミド48mg (0.02mol%)、および水513.04gを仕込んだ他は実施例2と同様な操作を行い、不揮発分15.3%、25℃におけるブルックフィールド粘度26,900cps、pH4.5の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例8

40%アクリルアミド254.30g (88.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド16.69g (4mol%)、80%アクリル酸1.45g (1mol%)、イタコン酸6.28g (3mol%)、メチレンビスアクリルアミド50mg (0.02mol%)、メタクリルアミド4.19g (3mol%) および水534.21gを仕込んだ他は実施例3と同様な操作を行い、不揮発分15.4%、25℃におけるブルックフィールド粘度31,000cps、pH4.4の安定な両性共重合体水溶液を得た。

#### 比較例9

40%アクリルアミド254.30g (61.98mol%)、80%N-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド23.95g (4mol%)、80%アクリル酸2.08g (1mol%)、イタコン酸9.01g (3mol%)、メチレンビスアクリルアミド71mg (0.02mol%)、メタクリル酸メチル58.95g (30mol%) および水881.20gを仕込んだ他は実施例3と同様な操作を行い、不揮発分15.3%、25℃におけるブルックフィールド粘度18,000cps、pH4.3の安定な両性共重合体水溶液を得た。

【0012】応用例1~2および比較応用例1~6  
段ボール古紙から得られた叩解度(カナディアンスタンダード・フリーネス、以下C.S.F.と記す)400mlである濃度1.0%のバルブスラリーに硫酸アルミニウムを乾燥重量基準で対バルブ1.0%添加して1分間攪拌した。このときのバルブスラリーのpHは、5.0であった。次いで実施例1、比較例1~3で得られた両性重合体を乾燥重量基準で0.25、0.5%添加し、攪拌をさらに1分間継続した。しかる後得られたバルブスラリーを用い TAPPI角形シートマシンで抄紙した。抄紙したウェットシートはドラムドライヤーにて、110℃、3分間乾燥を行い、坪量150g/㎡の手抄き紙を得た。以上の手抄き紙を用いてJIS-P-8112に準じて「比破裂強さ」、JIS-P-8126に準じて「比圧縮強さ」および熊谷理機工業製インターナルボンドテスターを用いて「Z軸強度」を測定し算出し表1に結果を示した。

応用例3~4および比較応用例7~12  
前記応用例1~2および比較応用例1~6において用いたバルブスラリーに対して硫酸アルミニウムを乾燥重量基準で対バルブ1.0%添加し、応用例1~2および比較応用例1~6と全く同一条件および同一操作にて応用例3~4および比較応用例7~12の物性を測定算出し表2に結果を示した。

応用例5~6および比較応用例13~18  
前記応用例1~2および比較応用例1~6において用いたバルブスラリーに対して硫酸アルミニウムを乾燥重量基準で対バルブ1.0%添加し、応用例1~2および比較応用例1~6と全く同一条件および同一操作にて応用例5~6および比較応用例13~18の物性を測定算出し表3に結果を示した。

【0013】

【表1】

表 1

応用	添加剤	添加量 (%)	抄紙pH	比破裂強度	比圧縮強度	Z軸強度 (kg/cm)
応用例1	実施例1	0.25	5.0	1.96	18.9	1.85
応用例2	実施例1	0.50	5.0	2.22	20.6	2.04
比較応用例1	比較例1	0.25	5.0	1.89	18.3	1.75
比較応用例2	比較例1	0.50	5.0	2.14	20.0	1.93
比較応用例3	比較例2	0.25	5.0	1.94	18.5	1.76
比較応用例4	比較例2	0.50	5.0	2.15	20.5	1.98
比較応用例5	比較例3	0.25	5.0	1.79	17.0	1.47
比較応用例6	比較例3	0.50	5.0	1.88	18.6	1.54



表 2

応用	添加剤	添加量 (%)	抄紙pH	比破裂強度	比圧縮強度	Z軸強度 (Kg/cm)
応用例3	実施例2	0.25	5.0	2.22	21.6	2.53
応用例4	実施例2	0.50	5.0	2.36	22.1	2.80
比較応用例7	比較例4	0.25	5.0	2.15	20.7	2.29
比較応用例8	比較例4	0.50	5.0	2.27	21.9	2.59
比較応用例9	比較例5	0.25	5.0	2.19	21.0	2.43
比較応用例10	比較例5	0.50	5.0	2.25	21.8	2.65
比較応用例11	比較例6	0.25	5.0	2.12	20.6	2.34
比較応用例12	比較例6	0.50	5.0	2.20	21.8	2.50

表 3

応用	添加剤	添加量 (%)	抄紙pH	比破裂強度	比圧縮強度	Z軸強度 (kg/cm)
応用例5	実施例3	0.25	5.0	2.25	21.1	2.50
応用例6	実施例3	0.50	5.0	2.42	22.3	2.85
比較応用例13	比較例7	0.25	5.0	2.15	20.7	2.29
比較応用例14	比較例7	0.50	5.0	2.27	21.9	2.59
比較応用例15	比較例8	0.25	5.0	2.21	21.0	2.39
比較応用例16	比較例8	0.50	5.0	2.39	21.8	2.68
比較応用例17	比較例9	0.25	5.0	2.15	20.3	2.34
比較応用例18	比較例9	0.50	5.0	2.25	21.5	2.57

【0016】

【発明の効果】表1、2、3に示したごとく本発明による両性共重合体は、従来の両性共重合体より比破裂強

40\*度、比圧縮強度、Z軸強度で示される紙力向上作用等の性能において優れており、かつpH変動による影響をほとんど受けない。

フロントページの続き

(72)発明者 石垣 一志  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内